Kì thi HSG Quốc gia 2017

Ngày thi thứ nhất

Câu 1

Năng lượng E_o (J) của một electron trong trường hợp lực một hạt nhân được tính bằng biểu thức:

$$E_n(\text{J}) = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\varepsilon_o^2 h^2 n^2}$$

Trong đó, e là điện tích nguyên tố; Z là điện tích hạt nhân; ε_o là hằng số điện; h là hằng số Planck; n là số lượng tử chính (n = 1, 2, 3…); μ (kg) là khối lượng rút gọn của hệ, được tính bằng biểu thức $\mu = (m_{\text{hạt nhân}} . m_{\text{electron}}) : (m_{\text{hạt nhân}} + m_{\text{electron}})$.

a) Tính bước sóng λ_{max} (nm) của dãy phổ Lyman khi electron chuyển từ $n = 2$ về $n = 1$ trong nguyên tử hiđro.

b) Tần số tương ứng vứi bước sóng λ_{max} của dãy Lyman có sự khác biệt nhỏ giữa hiđro và đơteri (một đồng vị của hiđro, trong hạt nhân có một proton và một nơtron). Nguyên nhân là do sự khác biệt về khối lượng rút gọn giữa đơteri và hiđro. Hiệu ứng này gọi là sự chuyển dịch đồng vị. Tính sự khác việt về tần số $\Delta\nu$ (Hz) của photon phát xạ khi electron chuyển từ $n = 2$ về $n = 1$ trong đơteri và hiđro.

c) Positroni là một hệ gồm một positron, là hạt có điện tích +1 và một electron. Khi electron chuyển từ $n = 3$ về $n = 2$, hệ bức xạ photon có bước sóng $\lambda = 1312$ nm. Tính khối lượng m (kg) của positron.

Hướng dẫn chấm

a) Thay các hằng số vào biểu thức $E_n(\text{J}) = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\varepsilon_o^2 h^2 n^2}$ ta có:

$$\Delta E_{2\to 1}(\text{J}) = \frac{9{,}1094.10^{-31}.(1{,}602.10^{-19})^4.1^2}{8.(8{,}854.10^{-12})^2.(6{,}6261.10^{-34})^2}\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right) = 1{,}634.10^{-18}(\text{J})$$

- Bước sóng tính theo công thức:

$$\Delta E(\text{J}) = \frac{hc}{\lambda} = 1{,}634.10^{-18}(\text{J}) = \frac{6{,}6261^{-34}.2{,}9979.10^8}{\lambda} = 1{,}2157.10^{-7}(\text{m}) = 121{,}57(\text{nm})$$

b) Gọi μ_H và μ_D là khối lượng rút gọn của hiđro và đơteri tương ứng; ν_H và ν_D là tần số cho sự chuyển dịch tương ứng của hiđro và đơteri.

- Tần số photon bức xạ khi eletron chuyển dịch từ $n = 2$ về $n = 1$ trong hiđro và đơteri được tính theo công thức:

Hiđro: $\Delta E(\text{J}) = -\frac{\mu_H e^4 Z^2}{8\varepsilon_o^2 h^2}\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right) = h\nu_H$ (*)

Đơteri: $\Delta E(\text{J}) = -\frac{\mu_D e^4 Z^2}{8\varepsilon_o^2 h^2}\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{2^2}\right) = h\nu_D$ (**)

- Lấy (**) chia cho (*), ta có tần số đối với đơteri được tính bằng:

$$\nu_D = \frac{\mu_D}{\mu_H}\nu_H$$

- Sự chuyển dịch đồng vị giữa đơteri và hiđro được tính bởi công thức:

$$\Delta\nu = \nu_D - \nu_H = \nu_H\left(\frac{\mu_D}{\mu_H} - 1\right)$$

- Khối lượng rút gọn của hiđro và đơteri lần lượt là:

$$\mu_H = \frac{m_e.m_p}{m_e + m_p}$$

$$\mu_D = \frac{m_e.(m_p + m_n)}{m_e + m_p + m_n} = \frac{2m_e.m_p}{m_e + 2m_p}\left(do\ m_p = m_n\right) \quad (***)$$

- Từ đó rút ra được tỉ lệ:

$$\frac{\mu_D}{\mu_H} = \frac{2(m_e + m_p)}{m_e + 2m_p} \rightarrow \frac{\mu_D}{\mu_H} - 1 = \frac{m_e}{m_e + 2m_p} = \frac{m_e}{2m_p}(\text{vì } m_e << m_p) = 2,7.10^{-4}$$

Vậy sự chuyển dịch đồng vị là: $\Delta\nu = 2,7.10^{-4}\nu_H$

Đối với dãy Lyman, tần số của sự chuyển dịch đối với H (ν_H (Hz)) được tính theo công thức: $\nu = \frac{c}{\lambda}$

$$\nu_{2\rightarrow 1} = \frac{c}{\lambda_{2\rightarrow 1}} = \frac{2,9979.10^8}{122} = 2,46.10^{15}(Hz)$$

Vậy $\Delta\nu = 2,7.10^{-4}.2,46.10^{15} = 6,642.10^{11}(Hz)$

**Chú ý:* ở biểu thức (***) nếu học sinh không sử dụng giả thiết gần đúng mà tính chính xác khối lượng của proton và nơtron, kết quả cuối cùng là $\Delta\nu = 6,70.10^{11}(Hz)$ (vẫn cho đủ điểm)

c) Hệ positrnoni có thể biểu diễn dưới dạng: e^+e^-

- Khi electron chuyển dịch từ $n = 3$ về $n = 2$, ta có biểu thức: $E_n(\text{J}) = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\varepsilon_o^2 h^2 n^2}$ ta có:

$$\Delta E_{3\rightarrow 2}(\text{J}) = \frac{\mu e^4 Z^2}{8\varepsilon_o^2 h^2}\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right) = h\frac{c}{\lambda}$$

- Suy ra khối lượng rút gọn của hệ:

$$\mu = \frac{8\varepsilon_o^2 h^3 c}{\lambda e^4 Z^2\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)} = \frac{8.(8,854.10^{-12})^2.(6,6261.10^{-34})^3.(2,9979.10^8)}{(1312.10^{-9}).(1,602.10^{-19})^4.1^2.\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}\right)} = 4,557.10^{-31}(\text{kg})$$

- Từ đó tính được khối lượng của positron:

$$\mu = \frac{m_{positron}.m_{electron}}{m_{positron} + m_{electron}} = \frac{m_{positron}.9,1094.10^{-31}}{m_{positron} + 9,1094.10^{-31}} = 4,5573.10^{-31}$$

$$\rightarrow m_{positron} = 9,1198.10^{-31}(kg)$$

**Chú thích:* trên thực tế, khối lượng positron bằng khối lượng electron, sự sai lệch ở đây là do bước sóng đầu bài cho là bước sóng là tròn.

Câu 2

1. Thực nghiệm cho biết, NH_3 phản ứng với BF_3 tạo ra một chất rắn **X** duy nhất, có màu trắng.

a) Viết phương trình hóa học của phản ứng. Cho biết phản ứng đó thuộc loại nào. Tại sao?

b) Viết công thức Lewis của mỗi phân tử trong phản ứng trên. Cho biết dạng hình học của mỗi phân tử đó theo thuyết VSEPR (thuyết về sự đẩy giữa các cặp electron ở lớp vỏ hóa trị).

c) Dự đoán giá trị của góc liên kết trong phân tử chất **X**.

2. Gần đây người ta tìm ra mội loại hợp chất mới, đầy hứa hẹn để là nhiên liệu cho động cơ tên lửa đẩy. Hợp chất đó là amoni đinitroamit $NH_4N(NO_2)_2$.

a) Viết các công thức Lewis cho anion $N(NO_2)_2^-$ và các dạng cộng hưởng bền nhất của nó. Giả thiết các nguyên tử trong anion này đều nằm trong một mặt phẳng.

b) Khi nổ, phân tử amoni đinitroamit $NH_4N(NO_2)_2$ có thể bị phân hủy thành khí nitơ, hơi nước và khí oxi. Viết phương trình hóa học và tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng đó.

Cho biết:

Liên kết	N–H	N–N	N=H	N–O	N=O	N≡N	H–O	O=O
Năng lượng ($kJ.mol^{-1}$)	391	160	418	201	607	914	467	495

3. Năng lượng ion hóa thứ nhất của một mol $Br_2(k)$ có giá trị 240,88kJ. Tính số sóng $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) nhỏ nhất của một photon để có thể tách electron đầu tiên ra khỏi một phân tử $Br_2(k)$.

4. Cho biết loại liên kết giữa các hạt ở nút mạng lưới trong mỗi loại tinh thể của các chất rắn sau: bạc; canxi oxit; kim cương; than chì (graphit) và iot.

Hướng dẫn chấm

1.

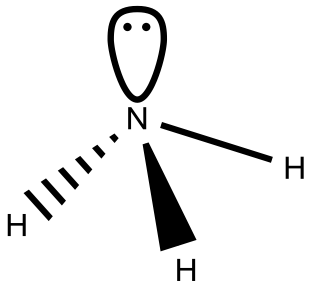
a) Phương trình hóa học của phản ứng giữa NH_3 và BF_3:

$NH_3 + BF_3 \rightarrow H_3N–BF_3$

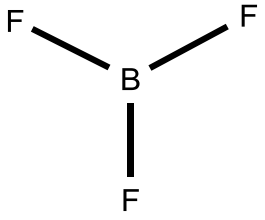
- Phản ứng này thuộc loại phản ứng axit – bazơ Lewis, BF_3 là axit Lewis (có orbital p còn trống). NH_3 là bazơ Lewis (có cặp electron tự do, có thể cho sang orbital trống của phân tử khác).

b) Công thức cấu tạo Lewis và hình dạng của mỗi phân tử trong phản ứng trên:

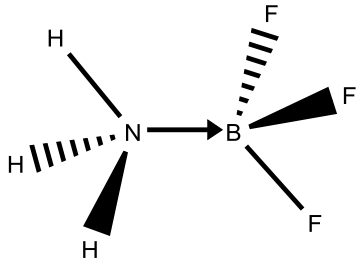
NH_3 thuộc loại AX_3E nên theo VSEPR, nó có hình tháp/chóp tam giác:



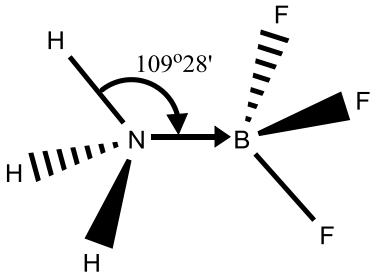
BH_3 thuộc loại AX_3 nên theo VSEPR, nó có hình tam giác đều:



$H_3N–BF_3$ gồm 2 nửa AX_4 gắn/liên kết với nhau: $H_3N–B$ và $N–BF_3$ nên theo VSEPR, nó có hình tứ diện đều – kép.



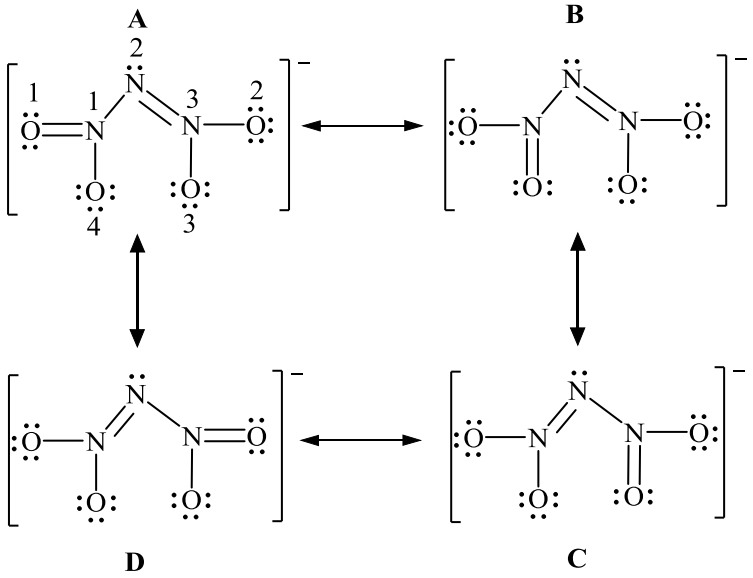
c) Độ lớn góc liên kết ở mỗi nửa AF4 có đỉnh tại N và B xấp xỉ 109º28’



2.

a) $N(NO_2)_2^-$ chứa 5 + 2.5 + 4.6 + 1 = 40 electron hóa trị.

Có 4 công thức cộng hưởng phù hợp nhất (theo công thức Lewis) là:



Có thể có nhiều công thức cộng hưởng khác, tuy nhiên những công thức trên là phù hợp nhất. Giải thích: sử dụng khái niệm điện tích hình thức: (FC)

$$FE = \sum VE - (\sum FE + \sum VNB)$$

Với $\sum VE$ = tổng số electron hóa trị

$\sum FE$ = tổng số electron tự do

$\sum VNB$ = tổng số số liên kết trong công thức giả định

Cách đánh số theo thứ tự ở các công thức cộng hưởng đều như trong ion A để tính FC

	A	**B**	**C**	**D**
O(1)	6 – (4 + 2) = 0	6 – (6 + 1) = -1	6 – (6 + 1) = -1	6 – (6 + 1) = -1
N(1)	5 – (0 + 4) = 1	5 – (0 + 4) = 1	5 – (0 + 4) = 1	5 – (0 + 4) = 1
N(2)	5 – (3 + 2) = 0	5 – (2 + 3) = 0	5 – (2 + 3) = 0	5 – (2 + 3) = 0

N(3)	5 – (0 + 4) = 1	5 – (0 + 4) = 1	5 – (0 + 4) = 1	5 – (0 + 4) = 1
O(2)	6 – (6 + 1) = -1	6 – (6 + 1) = -1	6 – (6 + 1) = -1	6 – (4 + 2) = 0
O(3)	6 – (6 + 1) = -1	6 – (6 + 1) = -1	6 – (4 + 2) = 0	6 – (6 + 1) = -1
O(4)	6 – (6 + 1) = -1	6 – (4 + 2) = 0	6 – (6 + 1) = -1	6 – (6 + 1) = -1

Kết quả tính FC cho 4 dạng A, B, C, D là hoàn toàn như nhau nên cả 4 dạng công thức cổng hưởng biểu diễn sơ đồ Lewis đều được chấp nhận.

Chú ý: nếu học sinh viết đúng và đủ các công thức cộng hưởng mà không trình bày cách tính FC như ở trên vẫn cho đủ điểm.

b) Theo đầu bài, phương trình hóa học của phản ứng phân hủy như sau:

$NH_4N(NO_2)_2 \rightarrow 2N_2 + O_2 + 2H_2O \quad \Delta H_{\text{phản ứng}}$

- Từ phản ứng này, chúng ta dễ dàng tính được năng lượng của phản ứng theo công thức sau:

$\Delta H_{\text{phản ứng}} = \sum \Delta H_{\text{phá vỡ}} - \sum \Delta H_{\text{hình thành}}$

- Ta liệt kê năng lượng các liên kết bị phá vỡ và các liên kết hình thành

Năng lượng phá vỡ liên kết (kJ.mol^{-1})		**Năng lượng hình thành liên kết (kJ.mol^{-1})**	
4N – H	4.391	2N ≡ H	2.941
1N – N	1.160	4H – O	4.467
1N = N	1.418	1O = O	1.495
3N – O	3.201	$\sum \Delta \mathbf{H_{hình\ thành}} = \mathbf{4245}$ (kJ.mol^{-1})	
1N = O	1.607		
$\sum \Delta \mathbf{H_{phá\ vỡ}} = \mathbf{3352}$ (kJ.mol^{-1})			

- Từ các giá trị này, tính được năng lượng của phản ứng nổ là:

$\Delta H_{\text{phản ứng}} = \sum \Delta H_{\text{phá vỡ}} - \sum \Delta H_{\text{hình thành}} = 3352 - 4245 = -893$ (kJ.mol^{-1})

3.

$Br_2 + h\upsilon \rightarrow 2Br^{\cdot}$

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \rightarrow \bar{\nu} = \frac{E}{hc}$$

$$\text{với } E = \frac{240,88.10^3 (\text{J/mol})}{6,0221.10^{23} (\text{phân tử/mol})} \approx 4.10^{-19} (\text{J/phân tử})$$

$$\rightarrow \bar{\nu} = \frac{E}{hc} = \frac{4.10^{-19}}{6,6261.10^{-34}.2,9979.10^8} = 2,014.10^6 (m^{-1}) = 2,014.10^4 (cm^{-1})$$

4. Liên kết giữa các hạt ở nút mạng lưới:

- Trong tinh thể bạc, liên kết giữa các hạt là liên kết kim loại Ag – Ag.
- Trong tinh thể CaO, liên kết giữa các hạt Ca^{2+} và O^{-} có bản chất liên kết ion.
- Trong tinh thể kim cương, liên kết giữa các hạt có bản chất là liên kết cộng hóa trị C – C.
- Trong tinh thể than chì (graphit) có liên kết cộng hóa trị (liên kết σ do sự xen phủ của các obitan lai hóa sp^2, tạo ra vòng 6 cạnh giống vòng benzen và liên kết π do sự xen phủ của các obitan p_x vuông góc với mặt phẳng vòng 6 cạnh) và liên kết phân tử (tương tác van der Waals) giữa các lớp vòng 6 cạnh.
- Trong tinh thể I_2, liên kết giữa các hạt (các phân tử) hình thành lực van der Waals yếu.

Câu 3

1. Một bệnh nhân nặng 60,0kg bị sốt đột ngột. Trong thời gian rất ngắn, nhiệt độ của cơ thể bệnh nhân tăng từ t_1 = 36,5°C lên t_2 = 40,5°C. Một cách gần đúng thô, giả thiết, cơ thể bệnh nhân tương đương với 60,0kg nước tinh khiết, không trao đổi nhiệt và chất với môi trường bên ngoài trong thời gian bị sốt. Các đại lượng ΔH^o, ΔS^o và ΔG^o dưới đây chỉ xét riêng cho quá trình nhiệt độ cơ thể tăng từ t_1 lên t_2, không xét cho các phản ứng dẫn đến sự thay đổi nhiệt độ đó và được tính trong điều kiện đẳng áp *(p = const)*.

a) Khi sốt cao, cơ thể rất nóng do nhận nhiều nhiệt từ các phản ứng sinh hóa xảy ra trong cơ thể. Tính biến thiên entanpy ΔH^o (kJ) khi nhiệt độ cơ thể tăng từ t_1 lên t_2. Biết rằng, nhiệt dung mol đẳng áp của nước $C^o_{p,m} = 75,291\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ được coi là không đổi trong khoảng nhiệt độ từ t_1 đến t_2.

b) Tính biến thiên entropy ΔS^o (J.K^{-1}) khi nhiệt độ cơ thể tăng từ t_1 lên t_2.

c) Tính biên thiên năng lượng tự do Gibbs ΔG^o (kJ) khi nhiệt độ cơ thể tăng từ t_1 lên t_2. Biết rằng, entropy của nước tại 36,5°C, $S^o = 72,6\ \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. ΔG^o trong trường hợp này được tính theo công thức: $\Delta G^o = \Delta H^o - \Delta(TS^o) = \Delta H^o - \Delta T.S^o - T.\Delta S^o$.

Nếu thí sinh không tính được câu c, giả sử lấy $\Delta G^o = -1,2.10^6$ J *để tính tiếp.*

d) Khi sốt cao, cơ thể mất năng lượng một cách vô ích. Giả sử cũng với phần năng lượng đó, khi khỏe, người ấy chạy được một quãng đường dài nhất là bao nhiêu km? Biết rằng, năng lượng tiêu thụ khi chạy mỗi 1 km là 200kJ.

2. Một mẫu N_2 (khí) (coi N_2 là khí lí tưởng) tại 350K và 2,50 bar được cho tăng thể tích lên gấp ba lần trong quá trình giãn nở đoạn nhiệt bất thuận nghịch chống lại áp suất bên ngoài không đổi, $p_{ngoài}$ = 0,25 bar. Tổng công giãn nở của hệ là –873J.

a) Tính biết thiên entropy ΔS (J.K^{-1}) của hệ, của môi trường xung quanh và của hệ cô lập trong quá trình trên.

b) Đại lượng nào trong các đại lượng đã tính cho biết khả năng tự diễn biến của hệ?

Hướng dẫn chấm

1. a) Tính biến thiên entanpy ΔH^o (kJ) khi nhiệt độ cơ thể tăng từ t_1 lên t_2.

Số mol H_2O: $n_{H_2O} = \dfrac{60,0.1000}{18} = 3333,33$ (mol)

Biến thiên entanpy:

$$\Delta H^o = n.C^o_{p,m}.\Delta T = 3333,33.75,291.(40,5-36,5) \approx 1003879\ \text{(J)} = 1003,88\ \text{(kJ)}$$

b) Tính biến thiên entropy ΔS^o (J.K^{-1}) khi nhiệt độ cơ thể tăng từ t_1 lên t_2.

Biến thiên entropy trong điều kiện đẳng áp được tính theo:

$$\Delta S^o = n.C^o_{p,m}.\ln\frac{T_2}{T_1} = 3333,33.75,291.\ln\frac{40,5+273,15}{36,5+273,15} \approx 3221,22(\text{J.K}^{-1})$$

c) Tính biên thiên năng lượng tự do Gibbs ΔG^o (kJ) khi nhiệt độ cơ thể tăng từ t_1 lên t_2.

Áp dụng công thức:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - \Delta(TS^o) = \Delta H^o - \Delta T.S^o - T.\Delta S^o$$

$$\rightarrow \Delta G^o = 1003879 - (40,5-36,5).72,6.3333,33 - (36,5+273,15).3221,22$$

$$\approx -961571(\text{J}) = -961,6(\text{kJ})$$

d) Tính quãng đường (km):

Quãng đường: $\frac{961,6}{200} = 4,808$ (km)

- Trường hợp sử dụng giá trị $\Delta G^o = -1,2.10^6$ J $= -1,2.10^3$ kJ thì quãng đường là: $\frac{1,2.10^3}{200} = 6$ (km)

2. a) Giãn nở đoạn nhiệt bất thuận nghịch, chống lại áp suất bên ngoài không đổi, p = 0,25 bar.

- Trước tiên, cần tính số mol của hệ. Theo đầu bài, công giãn nở của hệ A = –873 J. Từ công thức:

$$A = -p_{ngoài}(V_2 - V_1) = -p_{ngoài}.2V_1 \text{ (do } V_2 = 3V_1\text{)}; \text{ với } V_1 = \frac{n.R.T_1}{p_1} \rightarrow A = -p_{\text{ngoài}}.2\frac{n.R.T_1}{p_1}$$

- Thay số:

$$-873 = -0,25.10^5.2\frac{n.8,314.350}{2,5.10^5} \rightarrow n = 1,5 \text{ (mol)} \rightarrow V_1 = \frac{n.R.T_1}{p_1} = \frac{1,5.\frac{22,4}{273}.350}{2,5.0,99} = 17,41 \text{ (L)}$$

$$\rightarrow V_2 = 3V_1 = 52,23 \text{ (L)}$$

- Từ phương trình: $\Delta U = Q + A \xrightarrow{Q=0(\text{đoạn nhiệt})} \Delta U = A = n.C_v.(T_2 - T_1)$

với $C_{v(N_2)} = \frac{5}{2}R$ (J.K^{-1}.mol^{-1})

- Thay vào các giá trị:

$$1,5.\frac{5}{2}.8,314.(T_2 - 350) = -873 \rightarrow T_2 = 322 \text{ K}$$

$$\rightarrow p_2 = \frac{n.R.T_2}{V_2} = \frac{1,5.\frac{22,4}{273}.322}{52,23.0,99} = 0,766 \text{ (bar)}$$

Vậy hệ chuyển từ trạng thái đầu (2,5 bar; 17,41 L; 350 K) sang trạng thái (0,766 bar; 52,23 L; 322 K) bằng con đường đoạn nhiệt bất thuận nghịch. Để tính biến thiên entropy, ta tưởng tượng hệ đi qua hai con đường thuận nghịch: đẳng tích và đẳng áp.

$$\Delta S_{\text{đẳng tích}} = n.C_v.\ln\frac{P_2}{P_1} = 1,5.\frac{5}{2}.8,314.\ln\frac{0,766}{2,5} = -36,879 \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{\text{đẳng áp}} = n.C_p.\ln\frac{V_2}{V_1} = 1,5.\frac{7}{247,953}.8,314.\ln\frac{52,23}{17,41} = 47,953 \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{\text{hệ}} = -36,879 + 47,953 = 11,074 \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{\text{môi trường xung quanh}} = 0 \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{\text{hệ cô lập}} = 11,074 + 0 = 11,074 \text{ (J.K}^{-1}\text{)} > 0 \rightarrow \text{Hệ tự diễn biến.}$$

b) $\Delta S_{\text{hệ cô lập}}$ là đại lượng dùng để kết luận khả năng tự diễn biến của hệ.

Câu 4

1. Cacbon tự nhiên chứa 2 đồng vị bền là ^{12}C (98,9% khối lượng) và ^{13}C (1,1% khối lượng) cùng lượng vết đồng vị phóng xạ ^{14}C (phân rã β^-, $t_{\frac{1}{2}}$ = 5730 năm). Hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon trong cơ thể sống là 230Bq.kg^{-1}. Năm 1983, người ta tìm thấy một con thuyền cổ chìm ngoài khơi Đại Tây Dương. Cacbon trong gỗ của con thuyền này có hoạt độ phóng xạ riêng là 180Bq.kg^{-1}.

a) Tỉ lệ số nguyên tử giữa các đồng vị $^{13}C/^{12}C$ và $^{14}C/^{12}C$ trong cơ thể sống là bao nhiêu?

b) Cây để dùng làm gỗ đóng thuyền trên được đốn hạ vào năm nào?

c) Giả thiết, 180Bq.kg^{-1} là trị số trung bình của các giá trị đo được, còn sai số trung bình trong việc đo hoạt độ phóng xạ của cacbon trong mẫu gỗ nói trên là ±1,3%. Cho biết cây được đốn hạ trong khoảng thời gian từ năm nào đến năm nào?

2. Poli(etylen terephtalat) còn gọi là PET, là một polime tổng hợp. PET được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp dệt, bao bì, làm chai lọ. PET được tạo thành từ phản ứng trùng ngưng giữa 2 monome **A** và **B**.

a) Cho biết tên gọi là công thức cấu tạo của hai monome trên.

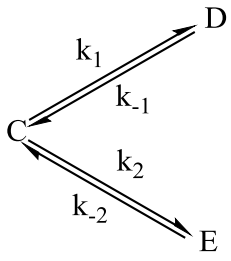
b) Viết phương trình hóa học của phản ứng tổng hợp PET từ hai monome trên.

c) Thực hiện phản ứng tổng hợp PET với nồng độ ban đầu của hai monome bằng nhau. Sự phụ thuộc của tổng nồng độ các monome còn lại theo thời gian được cho trong bảng dưới đây :

t (phút)	0	30	560	90	120
([A] + [B]) (mol.L^{-1})	4,000	2,000	1,334	1,000	0,800

Tính hằng số tốc độ của phản ứng trùng ngưng và cho biết bậc tổng cộng của phản ứng.

3. Giả thiết có phản ứng chuyển hóa C thành D và E như ở hình bên. Các hằng số tốc độ có giá trị : $k_1 = 1{,}2.10^{-2}$ giây^{-1} ; $k_{-1} = 1{,}5.10^{-5}$ giây^{-1} ; $k_2 = 3{,}2.10^{-2}$ giây^{-1} ; $k_{-2} = 1{,}1.10^{-4}$ giây^{-1}. Tại thời điểm $t = 0$, nồng độ các chất như sau: $[C]_o = 1M$; $[D]_o = [E]_o = 0$.



a) Tính nồng độ các chất **C**, **D** và **E** tại thời điểm $t = 30$ giây.

b) Tính nồng độ các chất **C**, **D** và **E** tại thời điểm $t = \infty$.

Hướng dẫn chấm

1. a) Tỉ lệ số nguyên tử giữa các đồng vị $^{13}C/^{12}C$ và $^{14}C/^{12}C$ trong cơ thể sống là bao nhiêu?

- Tỉ lệ $^{13}C/^{12}C$:

$$\frac{^{13}C}{^{12}C} = \frac{1{,}1/13}{98{,}9/12} = 1{,}03.10^{-2}$$

- Tỉ lệ $^{14}C/^{12}C$:

Trong 1 kg C, hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon là 230 Bq. Suy ra, trong 1 gam C, hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon là 230.10^{-3} Bq

- Từ công thức: $A = \lambda.N \rightarrow N = \frac{A}{\lambda}$

- Số nguyen tử ^{14}C trong 1 gam C tự nhiên là: $\frac{230.10^{-3}}{\frac{0{,}693}{5730.365.24.3600}} = 6.10^{10}$ (nguyên tử)

- Số nguyên tử ^{12}C trong 1 gam C tự nhiên là: $\frac{0,989}{12}.6,0221.10^{23} = 4,96.10^{22}$ (nguyên tử)

- Vậy tỉ lệ $^{14}C/^{12}C$:

$$\frac{^{14}C}{^{12}C} = \frac{6.10^{10}}{4,96.10^{22}} = 1,21.10^{-12}$$

b) Cây để dùng làm gỗ đóng thuyền trên được đốn hạ vào năm nào?

$$t = \frac{5730}{\ln 2}.\ln\frac{230}{180} = 2026 \text{ (năm)}$$

- Vậy cây bị chặt hạ vào năm: 1983 – 2026 = –43 (tức là năm 43 trước Công nguyên).

c) Sai số định tuổi khi sai số đo hoạt độ phóng xạ riêng của mẫu C là ±1,3%.

- Giá trị giới hạn trên của hoạt độ phóng xạ riêng: 180 + 180.1,3% = 182,34 (Bq/kg)

- Từ đó, tuổi của cây đốn hạ $t = \frac{5730}{\ln 2}.\ln\frac{230}{182,34} = 1920$ (năm)

- Vậy cây bị chặt hạ vào năm: 1983 – 1920 = 63 (tức là năm 63 trước Công nguyên).

- Giá trị giới hạn dưới của hoạt độ phóng xạ riêng: 180 – 180.1,3% = 177,66182,34 (Bq/kg)

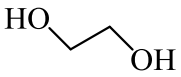
- Từ đó, tuổi của cây đốn hạ $t = \frac{5730}{\ln 2}.\ln\frac{230}{177,66} = 2135$ (năm)

- Vậy cây bị chặt hạ vào năm: 1983 – 2135 = –152 (năm) (tức là năm 152 trước Công nguyên).

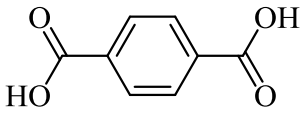
**Kết luận:* câu được đốn hạ trong khoảng thời gian từ năm 152 trước Công nguyên đến năm 61 sau Công nguyên.

2. a) Tên gọi và công thức cấu tạo của hai monome:

- Etilen glicol và axit tere-phtalic:

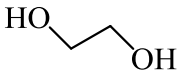


etilen glicol

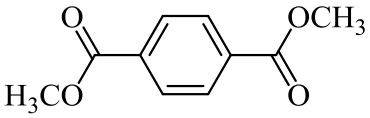


axit tere-phtalic

- Hoặc etilen glicol và đimetyl tere-phtalat:



etilen glicol



đimetyl tere-phtalat

b) Phản ứng trùng ngưng giữa etilen glicol và axit tere-phtalic:

$$nHOOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOH + nHO\text{-}(CH_2)_2\text{-}OH \rightarrow H\text{-}[\text{-}OOC\text{-}C_6H_4\text{-}COO\text{-}(CH_2)_2\text{-}]_n\text{-}OH + (2n-1)H_2O$$

Phản ứng trùng ngưng giữa etilen glicol và đimetyl tere-phtalat:

$$nH_3COOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOCH_3 + nHO\text{-}(CH_2)_2\text{-}OH \rightarrow CH_3\text{-}[\text{-}OOC\text{-}C_6H_4\text{-}COO\text{-}(CH_2)_2\text{-}]_n\text{-}OH + (2n-1)CH_3OH$$

c) Giả thiết phản ứng có bậc 2 (bậc 1 đối với mỗi monome. Phương trình động học bậc 2 với nồng độ hai chất ban đầu bằng nhau:

$$\frac{1}{[monome]} = \frac{1}{[monome]_o} + kt$$

- Ta có bảng tính $\frac{1}{[monome]}$ theo thời gian *t*:

t (phút)	0	30	60	90	120
[A] + [B] (mol. L^{-1})	4,000	2,000	1,334	1,000	0,800
[A] = [B]	2	1	0,667	0,5	0,4
$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[B]}$	0,5	1	1,5	2	2,5
k (M^{-1}.phút^{-1})	-	0,0167	0,0167	0,0167	0,0167

- Các giá trị *k* thu được đều bằng nhau, vì thế giả thiết phản ứng có bậc 2 hoàn toàn đúng. Vậy, hằng số tốc độ $k = 0{,}0167$ (M^{-1}.phút^{-1})

3. a) Tính nồng độ các chất C, D và E tại thời điểm $t = 30$ giây.

Nhận xét: $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1,2.10^{-2}}{1,5.10^{-5}} = 800$; $\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{3,2.10^{-2}}{1,1.10^{-4}} = 291$. Như vậy, tốc độ phản ứng thuận tương ứng với quá trình chuyển hóa **C** thành **D** và **C** thành **E** lớn hơn rất nhiều so với tốc độ phản ứng nghịch tương ứng với quá trình chuyển hóa **D** thành **C** và **E** thành **C**. Vì thế, một cách gần đúng, có thể bỏ qua tốc độ phản ứng nghịch tại thời điểm phản ứng bắt đầu xảy ra và $t = 30$ giây. Khi đó, phản ứng đã cho quy về phản ứng song song bậc I đối với chất **C**. (Đối với phản ứng song song bậc I, biểu thức động học áp dụng với chất **C** tương tự động học bậc I.)

- Nồng độ của chất **C**: $(k_1 + k_2).t = \ln\frac{[C]_0}{[C]_t} \rightarrow (1,2.10^{-2} + 3,1.10^{-2}).30 = \ln\frac{1}{[C]_t} \rightarrow [C]_t = 0,267$ (M)

- Nồng độ của chất **D** và **E** tại thời điểm $_t = 30$ giây được tính dựa vào hệ hai phương trình hai ẩn:

$$\begin{cases} [\mathbf{D}] + [\mathbf{E}] = 1 - [\mathbf{C}]_{t=30\text{giây}} = 1 - 0,267 = 0,733 \text{ (M)} \\ \frac{[\mathbf{D}]}{[\mathbf{E}]} = \frac{k_1.[\mathbf{C}]}{k_2.[\mathbf{C}]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1,2.10^{-2}}{3,2.10^{-2}} = 0,375 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} [\mathbf{D}] = 0,2 \text{ (M)} \\ [\mathbf{E}] = 0,533 \text{ (M)} \end{cases}$$

- Kiểm tra lại giả thiết ban đầu về vận tốc:

Tại thời điểm $t = 30$ giây

- Tốc độ chuyển hóa **C** thành **D**: $v_1 = k_1.[\mathbf{C}] = 1,2.10^{-2}.0,267 = 3,204.10^{-3}$ ($M.s^{-1}$)

- Tốc độ chuyển hóa **D** thành **C**: $v_{-1} = k_{-1}.[\mathbf{D}] = 1,5.10^{-5}.0,2 = 3,000.10^{-6}$ ($M.s^{-1}$)

Vậy tốc độ chuyển hóa **C** thành **D** lớn hơn rất nhiều so với tốc độ chuyển hóa **D** thành **C**.

- Tốc độ chuyển hóa **C** thành **E**: $v_2 = k_2.[\mathbf{C}] = 3,2.10^{-2}.0,267 = 8,544.10^{-3}$ ($M.s^{-1}$)

- Tốc độ chuyển hóa **E** thành **C**: $v_{-2} = k_{-2}.[\mathbf{E}] = 1,1.10^{-4}.0,533 = 5,863.10^{-5}$ ($M.s^{-1}$)

Vậy tốc độ chuyển hóa **C** thành **E** lớn hơn rất nhiều so với tốc độ chuyển hóa **E** thành **C**.

Vậy giả thiết tốc độ phản ứng thuận lớn hơn rất nhiều so với tốc độ phản ứng nghịch trong khoảng thời gian $t = 0$ đến $t = 30$ giây là hợp lí.

b) Tính nồng độ các chất **C**, **D** và **E** tại thời điểm $t = \infty$.

Tại thời điểm $t = \infty$, hệ đạt tới trạng thái cân bằng. Khi đó, cả ba chất **C**, **D** và **E** cùng nằm tại trạng thái cân bằng, ta có hệ ba phương trình ba ẩn sau:

$$\begin{cases} [\mathbf{D}]+[\mathbf{E}]+[\mathbf{C}]=1\ (\mathrm{M}) \\ \dfrac{[\mathbf{D}]}{[\mathbf{C}]}=\dfrac{k_1}{k_{-1}}=\dfrac{1,2.10^{-2}}{1,5.10^{-5}}=800 \\ \dfrac{[\mathbf{E}]}{[\mathbf{C}]}=\dfrac{k_2}{k_{-2}}=\dfrac{3,2.10^{-2}}{1,1.10^{-4}}=291 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} [\mathbf{C}]=9,16.10^{-4}\ (\mathrm{M}) \\ [\mathbf{D}]=0,733\ (\mathrm{M}) \\ [\mathbf{E}]=0,266\ (\mathrm{M}) \end{cases}$$

Câu 5

1. Tiến hành 3 thí nghiệm giữa 3 dung dịch đều chứa 0,166 gam KI ở các môi trường khác nhau với dung dịch $KMnO_4$ nồng độ C (mol.L^{-1}). Các kết quả như sau:

Thí nghiệm 1: dung dịch KI phản ứng vừa đủ với 4,00 mL dung dịch $KMnO_4$.

Thí nghiệm 2: dung dịch KI phản ứng vừa đủ với 40,00 mL dung dịch $KMnO_4$.

Thí nghiệm 3: dung dịch KI phản ứng vừa đủ với 160,00 mL dung dịch $KMnO_4$.

a) Biện luận để viết phương trình hóa học xảy ra trong mỗi thí nghiệm, biết trong *Thí nghiệm 3* có mặt của $Ba(NO_3)_2$ dư.

b) Tính nồng độ C (mol.L^{-1}) của dung dịch $KMnO_4$ đã dùng.

c) Thêm 5,00 mL dung dịch $CuSO_4$ 0,02M vào dung dịch chứa 0,166 gam KI rồi điều chỉnh môi trường như trong *Thí nghiệm 1* thu được hỗn hợp **X**. Tính thể tích dung dịch V (mL) $KMnO_4$ nồng độ C (mol.L^{-1}) trên để phản ứng vừa đủ với hỗn hợp **X**.

2. Ở trạng thái hơi, các nguyên tử của nguyên tố kim loại nhóm IA và nhóm IB có khả năng hình thành phân tử hai nguyên tử với các năng lượng liên kết như sau:

Phân tử	Cu_2	Ag_2	Au_2	K_2	Rb_2	Cs_2
Năng lượng liên kết (kJ.mol^{-1})	174,3	157,5	210	50,2	46,0	41,8

a) So sánh và giải thích độ bền liên kết trong các phân tử kim loại của nhóm IB với độ bền liên kết trong các phân tử kim loại của nhóm IA.

b) Giải thích sự khác nhau về quy luật biến đổi của các năng lượng liên kết trong mỗi dãy phân tử sau: $Cu_2 – Ag_2 – Au_2$ và $K_2 – Rb_2 – Cs_2$.

Hướng dẫn chấm

1. a) Biện luận:

Ion MnO_4^- có tính oxi hóa phụ thuộc vào môi trường, trong môi trường axit bị khử về Mn^{2+}; môi trường trung tính bị khử về MnO_2; trong môi trường kiềm bị khử về MnO_4^{2-}.

Ion I– có thể bị oxi hóa thành I_2, IO^-, IO_3^- và IO_4^-.

Có thể lập bảng số electron trao đổi của chất oxi hóa và chất khử trong các môi trường như nhau:

Sản phẩm khử của ion MnO_4^-	Sản phẩm oxi hóa của ion I^-			
	½ I_2 (–1e)	IO^- (–2e)	IO_3^- (–6e)	IO_4^- (–8e)
MnO_4^{2-} (+1e)	1	2	6	8
MnO_2 (+3e)	1/3	2/3	2	8/3
Mn^{2+} (+5e)	1/5	2/5	6/5	8/5

Tỉ lệ thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã dùng trong các thí nghiệm tăng dần theo tỉ lệ 1 : 10 : 40, căn cứ vào bảng trên có thể lựa chọn các tỉ lệ tương ứng là 1/5 : 2 : 8. Từ đó xác định được thí nghiệm 1, phản ứng xảy ra trong môi trường axit; thí nghiệm 2 xảy ra trong môi trường trung tính (hoặc kiềm yếu); thí nghiệm 3 xảy ra trong môi trường kiềm.

Thí nghiệm 1: $10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

Thí nghiệm 2: $I^- + 2MnO_4^- + H_2O \rightarrow IO_3^- + 2MnO_2 + 2OH^-$

Hoặc: $I^- + 2MnO_4^- + 2OH^- \rightarrow IO^- + 2MnO_4^{2-} + H_2O$

Thí nghiệm 3: $2I^- + 16MnO_4^- + 16OH^- + Ba^{2+} \rightarrow Ba(IO_4)_2\downarrow + 16MnO_4^{2-} + 8H_2O$

b) Số mol KI bằng 10^{-3} mol. Tính theo *thí nghiệm 1*, số mol $KMnO_4$ bằng 2.10^{-4} mol. Nồng độ của dung dịch $KMnO_4$ là 0,05M. *(Học sinh có thể tính theo bất kì phương pháp nào)*

c) Khi cho thêm $CuSO_4$ xảy ra các phản ứng:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2CuI + I_2$$

$$10CuI + 4MnO_4^- + 32H^+ \rightarrow 10Cu^{2+} + 5I_2 + 4Mn^{2+} + 16H_2O$$

Cộng hai phương trình trên:

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Phản ứng tổng cộng không thay đổi, vì vật việc cho thêm $CuSO_4$ không làm thay đổi thể tích dung dịch $KMnO_4$ đã dùng. Như vậy, V = 4,00 mL.

2. a) Bản chất liên kết trong phân tử M_2: liên kết cộng hóa trị bằng cặp electron chung của electron ns1. Ở trạng thái hơi, năng lượng liên kết của các phân tử M_2 của kim loại nhóm IB lớn hơn nhiều so với kim loại nhóm IA, vì các nguyên tố kim loại nhóm IB có bán kính nhỏ hơn (do ảnh hưởng của sự co d), điện tích hạt nhân lại hơn hơn kim loại nhóm IA nên lực hút của hạt nhân đến đám mây electron chung lớn, dẫn đến năng lượng liên kết lớn hơn. Mặt khác, trong các phân tử $Cu_2 – Ag_2 – Au_2$, ngoài liên kết σ còn có thêm liến kết π kiểu d – p được tạo thành giữa các cặp electron trên obitan d của nguyên tử này cho vào obitan trống của nguyên tử kia.

b) Trong dãy $K_2 – Rb_2 – Cs_2$, năng lượng liên kết giảm, do từ K đến Cs, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, bán kính tăng dần, độ dài liên kết tăng, dẫn đến năng lượng liên kết giảm. Còn trong dãy $Cu_2 – Ag_2 – Au_2$, từ Cu_2 đến Ag_2 năng lượng liên kết giảm do bán kinh Ag lớn hơn Cu, nhưng từ Ag_2 đến Au_2, năng lượng liên kết lại tăng mạnh do ở Au có cấu hình electron $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$ – có ảnh hưởng của sự co f nên bán kinh Au không tăng đáng kể so với Ag ($R_{Ag} = 1,44\,\mathring{A}$; $R_{Au} = 1,45\,\mathring{A}$) trong khi điện tích hạt nhân tăng 32 đơn vị. Vì vậy, năng lượng liên kết trong Au_2 tăng mạnh so với Ag_2.

Câu 6

1. Tính thế khử chuẩn của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} trong môi trường axit và thế khử chuẩn của cặp $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$ trong môi trường kiềm. Khả năng khử của Fe(II) trong môi trường nào mạnh hơn?

Cho biết: $E^o_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440$ V; $E^o_{Fe^{3+}/Fe} = -0,036$ V; $pK_S(Fe(OH)_2) = 14,78$; $pK_S(Fe(OH)_3) = 37,42$.

2. Thêm V (mL) dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,02M vào 100mL dung dịch $FeSO_4$ 0,12M (tại pH = 0 và không đổi trong suốt quá tình phản ứng), thu được dung dịch A. Tính thế khử của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} trong dung dịch A ở mỗi trường hợp sau đây: i) V = 50 mL; ii) V = 100 mL; iii) V = 101 mL.

Cho biết: $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771$ V; $E^o_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,330$ V.

3. Một bài tập hóa phân tích có đầu bài được cho như sau: "Trộn 15,00 mL dung dịch HCl nồng độ C (mol.L^{-1}) với 5,00 mL dung dịch $Na_2C_2O_4$ 0,100M, thu được dung dịch **X** có pH = 1,25. Tính nồng độ C (mol.L^{-1})". Để tính nồng độ C (mol.L^{-1}) đó, một học sinh lập luận như sau: "Vì pH = pK_{a1} = 1,25, suy ra $[H_2C_2O_4] = [HC_2O_4^-] >> [C_2O_4^{2-}]$, nên hệ thu được là hệ đệm. Như vậy, lượng axit cho vào trung hòa hết nấc 1 và trung hòa hết nửa nấc 2 của $C_2O_4^{2-}$, tức là trung hóa hết 1,5 nấc của $C_2O_4^{2-}$.

Do đó, $C = \dfrac{1,5.0,100.5,00}{15,00} = 0,050(\text{mol.L}^{-1})$."

a) Bằng các lập luận và tính toán, cho biết học sinh đó giải đúng hay sai.

b) Tính nồng độ C (mol.L^{-1}) của dung dịch HCl đã cho.

*Nếu thí sinh không tính đúng được ý **b**, giả sử dung dịch **X** chỉ chứa $H_2C_2O_4$ 0,016M để tính tiếp.*

c) Trộn 5,00 mL dung dịch **X** với 5,00 mL dung dịch gồm Ca^{2+} 0,01M và Sr^{2+} 0,01M. Khi hệ đạt trới trạng thái cân bằng, cho biết có những kết tủa nào tách ra. Giả thiết không có sự cộng kết.

d) Thiết lập sơ đồ pin được ghép bởi điện cực Pt(H_2) nhúng trong dung dịch **X** với điện cực Pt(H_2) nhúng trong dung dịch **Y** chứa $(NH_4)_2S$ 0,02M. Áp suất H_2 ở cả hai điện cực đều bằng 1atm. Viết nửa phản ứng hóa học xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng tổng cộng khi pin hoạt động.

Cho biết: $pK_{a1}(H_2C_2O_4) = 1,25$; $pK_{a2}(H_2C_2O_4) = 4,27$; $pK_S(CaC_2O_4) = 8,75$; $pK_S(SrC_2O_4) = 6,40$; $pK_{a1}(H_2S) = 7,02$; $pK_{a2}(H_2S) = 12,90$; $pK_a(NH_4^+) = 9,24$; $pK_W(H_2O) = 14$.

Hướng dẫn chấm

1. a) Tính $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$

$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ $\quad \Delta G^o_1$ (1)

$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ $\quad \Delta G^o_2$ (2)

Cộng (1) với (2) ta có:

$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe$ $\quad \Delta G^o_3$ (3)

Do đó: $\Delta G^o_3 = \Delta G^o_1 + \Delta G^o_2 \rightarrow \Delta G^o_1 = \Delta G^o_3 - \Delta G^o_2$

Hay:

$-1.F.E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = -3.F.E^o_{Fe^{3+}/Fe} + 2.F.E^o_{Fe^{2+}/Fe}$

$\rightarrow E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 3.E^o_{Fe^{3+}/Fe} - 2.E^o_{Fe^{2+}/Fe} = 3.(-0,036) - 2.(-0,440) = 0,772$ (V)

b) Tính $E^o_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2,OH^-}$

$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$ $\quad K_4 = 10^{-37,42}$ (4)

$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\quad K_5 = 10^{\frac{0,772}{0,0592}} = 10^{13,04}$ (5)

$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2 \qquad K_6 = 10^{14,78} \qquad (6)$

Tổ hợp (4), (5) và (6):

$Fe(OH)_3 + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^- \qquad K = K_4.K_5.K_6 = 10^{-9,60}$

Mặt khác: $K = 10^{\frac{E^o}{0,0592}} \rightarrow E^o_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2,OH^-} = -0,568V.$

Như vậy: $E^o_{Fe(OH)_3/Fe(OH)_2,OH^-} = -0,586\ \text{V} < E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,772\ \text{V}.$ Do đó, trong môi trường kiềm, Fe^{2+} có tính khử mạnh hơn trong môi trường axit.

2. Trong môi trường axit mạnh, $Cr_2O_7^{2-}$ oxi hóa Fe^{2+} theo phản ứng sau:

$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + H_2O \qquad K_{cb} = 10^{\frac{6.(1,330-0,771)}{0,0592}} = 10^{56,66} \qquad (1)$

Vì K_{cb} rất lớn nên coi phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn.

i) Khi V = 50 mL

Sau khi cho hết 50 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$, tính lại nồng độ các chất:

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{0,12.100}{100+50} = 0,08\ (\text{M})$$

$$C_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{0,02.50}{100+50} = \frac{0,02}{3}\ (\text{M})$$

Theo (1): $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + H_2O$

Trước phản ứng (M): 0,08 $\quad \frac{0,02}{3}$

Sau phản ứng (M): 0,04 – 0,04 $\quad \frac{0,04}{3}$

Ở thành phần giới hạn:

$$C_{Fe^{2+}} = 0,04\ \text{M}; C_{Fe^{3+}} = 0,04\ \text{M}; C_{Cr^{3+}} = \frac{0,04}{3}\ \text{M}$$

Vì phản ứng (1) có K_{cb} rất lớn nên cân bằng ngược lại có hằng số cân bằng rất nhỏ, coi như sự phân li ngược lại không đáng kể.

Do đó: $[Fe^{2+}] = C_{Fe^{2+}} = 0,04\ \text{M};\ [Fe^{3+}] = C_{Fe^{3+}} = 0,04\ \text{M}$

$$\rightarrow E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,0592}{1}\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,771\ (\text{V})$$

ii) Khi V = 100 mL

Sau khi cho hết 100 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$, tính lại nồng độ các chất:

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{0,12.100}{100+100} = 0,06\ (\text{M})$$

$$C_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{0,02.100}{100+100} = 0,01\ (\text{M})$$

Theo (1): $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + H_2O$

Trước phản ứng (M): 0,06 0,01

Sau phản ứng (M): – – 0,06 0,02

Phản ứng xảy ra vừa đủ, thành phần giới hạn gồm:

$$C_{Fe^{3+}} = 0,06\ \text{M}; C_{Cr^{3+}} = 0,02\ \text{M}$$

Vì phản ứng (1) có K_{cb} rất lớn nên cân bằng ngược lại có hằng số cân bằng rất nhỏ, coi như sự phân li ngược lại không đáng kể.

Do đó: $[Fe^{3+}] = C_{Fe^{3+}} = 0,06$ M; $[Cr^{3+}] = C_{Cr^{3+}} = 0,02$ M

Tại điểm tương đương, ta có: $[Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}]$ và $[Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}]$

Ta tính $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ tại điểm tương đương:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,0592}{1}\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng thì:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E$$

Trong đó:

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E^o_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + \frac{0,0592}{6}\lg\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} \text{ (vì pH = 0)}$$

$$\rightarrow 7E = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 6E^o_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + 0,0592\lg\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}\right)$$

$$\rightarrow E = \frac{E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 6E^o_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}}{7} + \frac{0,0592}{7}\lg\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2}\right)$$

$$= \frac{E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 6E^o_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}}{7} + \frac{0,0592}{7}\lg\frac{1}{2[Cr^{3+}]} = 1,262 \text{ (V)}$$

iii) Khi $V = 101$ mL

Sau khi cho hết 101 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$, tính lại nồng độ các chất:

$$C_{Fe^{2+}} = \frac{0,12.100}{100+101} = \frac{12}{201} \text{ (M)}$$

$$C_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{0,02.101}{100+101} = \frac{2,02}{201} \text{ (M)}$$

Theo (1): $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + H_2O$

Trước phản ứng (M): $\frac{12}{201}$ $\frac{2,02}{201}$

Sau phản ứng (M): – $\frac{0,02}{201}$ $\frac{12}{201}$ $\frac{4}{201}$

Thành phần giới hạn gồm:

$$C_{Fe^{3+}} = \frac{12}{201} \text{ M}; C_{Cr^{3+}} = \frac{4}{201} \text{ M}; C_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{0,02}{201} \text{ M}$$

Vì phản ứng (1) có K_{cb} rất lớn nên cân bằng ngược lại có hằng số cân bằng rất nhỏ, coi như sự phân li ngược lại không đáng kể.

Do đó: $[Fe^{3+}] = C_{Fe^{3+}} = \frac{12}{201}$ M; $[Cr^{3+}] = C_{Cr^{3+}} = \frac{4}{201}$ M; $[Cr_2O_7^{2-}] = C_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{0,02}{201}$ M

Tại điểm tương đương, ta có: $[Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}]$ và $[Fe^{3+}] = 3[Cr^{3+}]$

Ta tính $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ tại điểm tương đương:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,0592}{1}\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng thì:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E = E^o_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} + \frac{0,0592}{6}\lg\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} = 1,324 \text{ (V)}$$

3. a) Từ nhận xét: "pH = pK_{a1} = 1,25, suy ra $[H_2C_2O_4] = [HC_2O_4^-] >> [C_2O_4^{2-}]$" là đúng. Từ mối liên hệ $[H_2C_2O_4] = [HC_2O_4^-]$ học sinh đó suy ra lượng axit cho vào trung hòa hết 1,5 nấc của $C_2O_4^{2-}$ theo phản ứng:

$$2C_2O_4^{2-} + 3H^+ \rightarrow H_2C_2O_4 + HC_2O_4^-$$

Nghĩa là, theo học sinh đó, hệ thu được là hệ đệm gồm $H_2C_2O_4$ (C_a mol.L^{-1}) và $HC_2O_4^-$ (C_b mol.L^{-1}) có cùng nồng độ $C_a = C_b = \frac{0,100.5,00}{2.20,00} 0,0125$ (M). Trong trường hợp này, điều này là vô lý vì nếu dung dịch X là dung dịch đệm thì pH_X có thể được tính theo 1 trong 2 cách sau: (không cần tính theo điều kiện proton vì [H+] >> [OH$^-$])

Cách 1: theo công thức tính pH của hệ đệm: $pH = pKa + \lg\frac{C_b}{C_a}$

Cách 2: tính theo cân bằng:

$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$ $\quad K_{a1} = 10^{-1,25}$

[ ] $\quad 0,0125 - h \quad h \quad 0,0125 + h$

Nhưng cả 2 cách giải trên đều không hợp lý vì nếu theo cách 1 thì h = [H$^+$] = $10^{-1,25}$ M = 0,056 > C_a = C_b, không thỏa mãn điều kiện áp dụng công thức tính pH của hệ đệm. Còn nếu theo cách 2 thì $[H_2C_2O_4]$ = 0,0125 – h = 0,0125 – 0,056 < 0. Vô lý!

Vậy cách giải của học sinh đó là không đúng.

b) Tính lại nồng độ các chất sau khi trộn:

$$C_{C_2O_4^{2-}} = \frac{5.0,10}{5+15} = 0,025 \text{ (M)}$$

$$C_{HCl} = \frac{15.C}{5+15} = 0,75C \text{ (M)}$$

Khi trộn dung dịch HCl với dung dịch $C_2O_4^{2-}$, lượng HCl có thể chưa đủ để trung hòa hết hai nấc của $C_2O_4^{2-}$, cũng có thể trung hòa vừa đủ $C_2O_4^{2-}$ hoặc trung hòa hết $C_2O_4^{2-}$ và còn dư axit.

Xét trường hợp HCl phản ứng vừa đủ với $C_2O_4^{2-}$, thu được $H_2C_2O_4$ 0,025M

Khi đó pH của hệ được tính theo cân bằng:

$H_2C_2O_4 \quad \rightleftharpoons \quad H^+ + HC_2O_4^- \quad K_{a1} = 10^{-1,25}$

[ ] $\quad 0,025 - x \quad x \quad x$

→ [H$^+$] = x = 0,0187 M → pH = 1,73 > 1,25. Điều này chứng tỏ lượng HCl cho vào vẫn còn dư, sau khi trung hòa hết hai nấc của $C_2O_4^{2-}$. **Vậy thành phần giới hạn thu được gồm:**

$H_2C_2O_4$ 0,025M và H$^+$ (0,75C – 0,05) M

pH của hệ được tính theo cân bằng:

$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- \quad K_{a1} = 10^{-1,25}$

[ ] $0,025 - x \quad 0,75C - 0,05 + x \quad x$

Vì pH = pK_{a1} → $[H^+] = K_{a1}$ nên $[H_2C_2O_4] = [HC_2O_4^-]$ hay $0,025 - x = x \rightarrow x = 0,0125$

Mặt khác, $[H^+] = K_{a1} \rightarrow 0,75C - 0,05 + x = 10^{-1,25} \rightarrow C = 0,125$ (M)

(Thí sinh có thể tính C theo định luật bảo toàn điện tích hoặc tính theo điều kiện proton với mức không là HCl và $C_2O_4^{2-}$:

$h = [H^+] = [Cl^-] - [HC_2O_4^-] - 2[H_2C_2O_4]$

$$\rightarrow h = [H^+] = \frac{15,00.C}{20,00} - \frac{0,100.5,00}{20,00}.\frac{K_{a1}.h + h^2}{h^2 + K_{a1}.h + K_{a1}.K_{a2}} \rightarrow C = 0,125 \text{ (M)}$$

c) Thành phần giới hạn của dung dịch X gồm $H_2C_2O_4$ 0,025 M và H^+ 0,04375 M

Thành phần của hệ sau khi trộn: $H_2C_2O_4$ 0,0125 M; H^+ 0,0219 M; Ca^{2+} 0,005 M và Sr^{2+} 0,005 M.

Vì $C_{Ca^{2+}} = C_{Sr^{2+}}$ và $K_S(CaC_2O_4) < K_S(SrC_2O_4)$ nên nếu có kết tủa thì CaC_2O_4 sẽ tách ra trước.

Xét $C'_{Ca^{2+}}, C'_{Sr^{2+}}$ trong đó:

Do môi trường axit và do $K_{a1} >> K_{a2}$ nên $C'_{C_2O_4^{2-}}$ được tính theo cân bằng:

$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- \quad K_{a1} = 10^{-1,25}$

[ ] $0,0125 - x \quad 0,0219 + x \quad x$

$\rightarrow [HC_2O_4^-] = x = 8,15.10^{-3}$ (M) $\rightarrow [H^+] = 0,03$ (M)

$$\rightarrow C'_{C_2O_4^{2-}} = 10^{-4,27}.\frac{8,15.10^{-3}}{0,03} = 1,46.10^{-5} \text{ (M)} \ll [HC_2O_4^-] \text{ (hợp lý)}$$

Vì: $C'_{Ca^{2+}}.C'_{C_2O_4^{2-}} = 0,005.1,46.10^{-5} = 7,3.10^{-8} > K_S(CaC_2O_4) = 10^{-8,75}$

→ có kết tủa CaC_2O_4 tách ra.

Mặt khác, $C'_{Sr^{2+}}.C'_{C_2O_4^{2-}} = 0,005.1,46.10^{-5} = 7,3.10^{-8} < K_S(SrC_2O_4) = 10^{-6,40}$

→ không có kết tủa SrC_2O_4 tách ra.

**Chú ý: học sinh cũng có thể tính theo cách sau:*

Có kết tủa CaC_2O_4 tách ra theo phản ứng sau:

$Ca^{2+} + H_2C_2O_4 \rightleftarrows 2H^+ + CaC_2O_4 \quad K = 10^{8,75-4,27-1,25} = 10^{3,23}$

Trước phản ứng (M): 0,005 0,0125 0,0219

Sau phản ứng (M): – 0,0075 0,0319

Sau khi CaC_2O_4 tách ra, hệ thu được gồm: $H_2C_2O_4$ 0,075 M; H^+ 0,0319 M; CaC_2O_4 và Sr^{2+} 0,005 M. Vì môi trường axit mạnh, dự đoán $[C_2O_4^{2-}] \ll [HC_2O_4^-]$ nên $[H^+]$ vẫn được tính theo cân bằng sau:

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- \qquad K_{a1} = 10^{-1,25}$$

[ ] 0,0075 – x 0,0319 + x x

$$\rightarrow [HC_2O_4^-] = x = 4,55.10^{-3}\ (M) \rightarrow [H^+] = 0,0365\ (M)$$

Tại thời điểm trước khi xét khả năng tạo kết tủa SrC_2O_4, vì môi trường axit mạnh ($[H^+]$ = 0,0365 M)) do đó $C'_{C_2O_4^{2-}}$ được tính theo độ tan *S* của CaC_2O_4

$$[Ca^{2+}] = S = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = 0,0075$$

Sau khi biến đổi ta có:

$$C'_{C_2O_4^{2-}} = [C_2O_4^{2-}] = \frac{S + 0,0075}{1 + 10^{4,27}.h + 10^{5,52}.h^2} \rightarrow K_S(CaC_2O_4) = \frac{S.(S + 0,0075)}{1 + 10^{4,27}.h + 10^{5,52}.h^2}$$

Giả sử sự phân li của CaC_2O_4 không làm thay đổi pH của dung dịch

$$\rightarrow S = 2,56.10^{-4}\ (M) \rightarrow [C_2O_4^{2-}] = 6,94.10^{-6}\ (M) \ll [HC_2O_4^-] = 4,55.10^{-3}\ (M)\ \text{(hợp lý)}$$

Tính lại $[H^+]$ với độ tan của CaC_2O_4 là $2,57.10^{-4}$, thu được:

$[H^+]$ = 0,0362 M ≈ 0,0364 M

Vậy sự phân li của CaC_2O_4 không làm thay đổi pH của dung dịch.

Vậy $C'_{Sr^{2+}}.C''_{C_2O_4^{2-}} = 0,005.6,94.10^{-6} = 3,47.10^{-8} = 10^{-7,46} < K_S(SrC_2O_4) = 10^{-6,40}$

→ không có kết tủa SrC_2O_4 tách ra.

(Nếu học sinh tính gần đúng $C''_{C_2O_4^{2-}}$ *theo cân bằng phân li* $HC_2O_4^-$*:*

$$C''_{C_2O_4^{2-}} = 10^{-4,27}.\frac{4,55.10 - 3}{0,0364} = 6,71.10^{-6}\ (M)$$ *thì vẫn chấp nhận nhưng trừ 25% số điểm ý này)*

(Trường hợp nếu học sinh chấp nhận thành phần dung dịch X chỉ có $H_2C_2O_4$ 0016M *thì cách giải vẫn tương tự như trên: xét thứ tự kết tủa, tính* $C'_{C_2O_4^{2-}} = 10^{-4,27}$ (M) *theo lần lượt 2 quá trình phân li nấc 1 và nấc 2 của* $H_2C_2O_4$ *để kết luận có kết tủa* CaC_2O_4 *tách ra, nhưng không có kết tủa* SrC_2O_4 *tách ra thì cho nửa số điểm của ý này.)*

d) $NH_4^+ + S^{2-} \rightleftarrows NH_3 + HS^- \qquad K = 10^{12,9-9,24} = 10^{3,66}$

Trước phản ứng (M): 0,04 0,02

Sau phản ứng (M): 0,02 – 0,02 0,02

Thành phần giới hạn: NH_4^+ 0,02 M; NH_3 0,02M; HS^- 0,02 M.

Cân bằng: $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a = 10^{-9,24}$ (a)

$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+ \qquad K_{a1} = 10^{-12,90}$ (b)

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \quad K_W = 10^{-14,00} \quad (c)$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+ \quad K_b = 10^{-4,76} \quad (d)$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2S \quad K_{b1} = 10^{-6,98} \quad (e)$$

So sánh tích số ion của các quá trình (a), (b), (c) có thể bỏ qua cân bằng (b) và (c). Tương tự so sánh tích số ion của quá trình (d) và (e), cho phép bỏ qua cân bằng (e).

→ hệ đệm NH_4^+ và NH_3 quyết định pH của dung dịch **Y** và $pH_Y = pK_a = 9,24$

$[H^+]_Y = 10^{-9,24}$ M < $[H^+]_X = 10^{-1,25}$ M. Như vậy điện cực Pt(H_2) nhúng trong dung dịch **X** là catot, điện cực Pt(H_2) nhúng trong dung dịch **Y** là anot.

(–) Pt(r)|H_2|NH_4^+ 0,02 M; NH_3 0,02 M; HS^- 0,02 M||$H_2C_2O_4$ 0,025 M; H^+ 0,04375 M|H_2|Pt(r) (+)

Trên catot (+): $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Trên anot (–): $2NH_3 + H_2 \rightarrow 2NH_4^+ + 2e$

Trong pin: $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

(Vì $C_{NH_3}(Y) < C_{H^+}(X)$ nên NH_3 chưa phản ứng với $H_2C_2O_4$, do đó trên catot chưa xảy ra quá trình khử $H_2C_2O_4$.)

Trường hợp nếu thí sinh chấp nhận thành phần dung dịch X chỉ có $H_2C_2O_4$ 0,016 M thì sơ đồ pin như sau:

(–) Pt(r)|H_2|NH_4^+ 0,02 M; NH_3 0,02 M; HS^- 0,02 M||$H_2C_2O_4$ 0,016 M|H_2|Pt(r) (+)